

固定発生源周辺における大気中揮発性有機化合物の自動連続測定

－ 市原市岩崎西における測定 －

竹内和俊 中西基晴* 渡邊剛久 内藤季和

(* : 元環境研究センター)

1 目的

千葉県市原市臨海地域におけるベンゼン等の有害大気汚染物質による汚染状況を把握することを目的として、2001 年度以降、当センターが構築した自動連続測定装置を用いて連続測定を実施し、発生源の影響等について検討してきた。なお、装置の老朽化に伴い、2014 年度には装置の更新を行った。

2 調査方法

2・1 調査期間

2001 年 4 月～2015 年 3 月（2005 年 1 月～2005 年 7 月の間は、別の調査地点での測定を実施した。）

2・2 調査地点

市原市岩崎西（千葉県環境研究センター）

2・3 測定対象物質

今年度は、前年度の 56 物質に植物由来の影響もある α -ピネン及び β -ピネンを加えて合計 58 物質とした。この 58 物質の中には、大気汚染防止法で指定された優先取組物質を含む炭化水素類 14 物質、ハロ

ゲン化合物 24 物質及びフロン類 4 物質が含まれる。また、千葉県が選定した重点管理物質中の 24 物質、環境庁が示した有害大気汚染物質該当可能性物質のうちの 25 物質が含まれている。

表 1 に測定対象物質（青太字：新規物質）を示す。

2・4 測定方法

固体吸着－加熱脱着－ガスクロマトグラフ質量分析法（GC/MS）による自動連続測定装置を用いた。試料大気を捕集する試料濃縮導入装置のトラップ管には 45mg CarbotrapC+65mg CarbosieveSⅢ 充填管を用いた。試料捕集時におけるトラップの冷却温度は、 -30°C に設定した。分離カラムは、CP-Sil 5 CB(60mx0.32mmi.d.,df=5.0 μm) を使用し、GC/MS は 2005 年度から HP5971 から HP5973 に変更した。

VOCs の分析感度に影響を及ぼす試料大気中の水分の除去には Nafion ドライヤー(Perma Pure inc., MD-050-48S-2)を用いた。

大気試料は、2 時間間隔で 1 時間採取（捕集量：1.02L）した後分析した（12 試料/1 日）。

表 1 VOC 自動連続測定装置による測定成分

CFC-12 Chloromethane CFC-114 i-Butane Vinylchloride 1,3-Butadiene n-Butane Bromomethane 1-Butene Ethylchloride i-Pentane CFC-11 Acrylonitrile n-Pentane Isoprene	1,1-Dichloroethylene Dichloromethane 3-Chloro-1-propene CFC-113 3-Methylpentane n-Hexane Chloroform 1,2-Dichloroethane 1,1,1-Trichloroethane Benzene Tetrachloromethane Cyclohexane 3-Methylhexane 1,2-Dichloropropane Trichloroethylene	n-Heptane trans-1,3-Dichloropropene cis-1,3-Dichloropropene Toluene 3-Methylheptane n-Octane Tetrachloroethylene Monochlorobenzene Ethylbenzene p+m-Xylene o-Xylene Stylene 1,1,2,2-Tetrachloroethane i-Propylbenzene α-Pinene	n-Propylbenzene 3-Ethyltoluene 4-Ethyl-toluene 1,3,5-Trimethylbenzene β-Pinene 2-Ethyltoluene n-Decane 1,2,4-Trimethylbenzene 1,3-Dichlorobenzene 1,4-Dichlorobenzene 1,2,3-Trimethylbenzene 1,2-Dichlorobenzene n-Undecane
--	--	---	---

3・1 2014年度の測定結果

ただし、塩化ビニルモノマー、クロロメタン及びエチルクロライドの3物質で1時間値の過去にない最高値が観測されており、今後とも注意深く濃度の推移を見守る必要がある。

3・2 装置の更新及び並行測定結果

3-2-2 並行測定結果

なお、3月17日15時～3月20日7時までの間については、旧装置とPerkinElmer製の新装置の

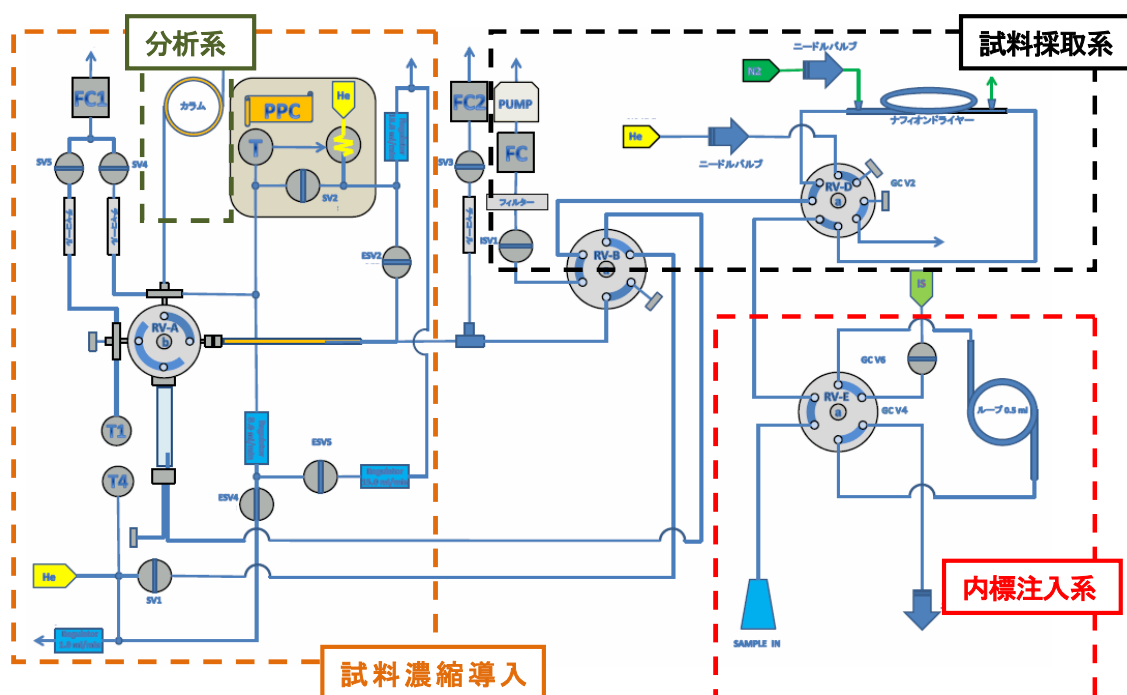


図1 新 VOC 自動連続測定装置の流路図

表2 2004～2014年度におけるVOCs連続測定結果^{注1)} 単位: $\mu\text{g}/\text{m}^3$

分類	区分 ^{注2)}		物 質 名 (環境基準値または指針 値：単位 $\mu\text{g}/\text{m}^3$)	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	最高値 ^{注3)}
	有 害	重 点		0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
炭化水素類	◎	○	ベンゼン (3)	3.3	4.0	3.4	3.0	2.8	2.6	2.6	2.8	2.3	3.1	2.7	140
	◎	○	アクリロニトリル (2)	1.1	2.0	1.8	2.5	1.0	1.3	1.3	1.3	1.5	1.5	1.2	330
	◎	○	1,3-ブタジエン (2.5)	1.3	1.8	2.5	1.8	1.4	1.2	1.5	1.4	1.3	1.5	1.2	1100
			i-ペンタン	—	—	8.9	7.8	8.2	8.1	14	7.1	9.3	7.0	7.9	1100
			n-ペンタン	—	—	6.8	4.9	6.4	4.9	5.1	5.0	7.4	4.5	5.9	1200
	○	○	n-ヘキサン	8.1	15	11	8.8	9.0	6.9	8.1	5.4	6.1	5.6	5.4	640
	○	○	トルエン	14	15	13	11	11	11	8.4	9.2	6.4	7.7	6.5	430
	○	○	エチルベンゼン	3.2	3.3	3.1	3.0	2.4	2.5	2.4	2.2	1.9	2.3	2.4	230
	○	○	p+m-キシレン	7.5	6.3	4.1	5.3	3.5	2.9	3.8	1.6	1.3	1.7	1.5	330
	○	○	o-キシレン	1.2	1.1	0.72	0.82	0.63	0.63	0.75	0.56	0.42	0.58	0.50	32
	○	○	スチレン	1.6	2.1	1.5	1.0	0.73	1.0	0.86	0.87	0.53	0.80	0.54	210
			4-エチルトルエン	0.39	0.31	0.19	0.23	0.17	0.27	0.32	0.16	0.12	0.16	0.11	33
	○	○	1,3,5-トリメチルベンゼン	0.29	0.29	0.20	0.17	0.24	0.23	0.31	0.15	0.11	0.17	0.13	39
	○	○	1,2,4-トリメチルベンゼン	1.1	1.1	0.70	0.75	0.59	0.75	0.79	0.50	0.33	0.59	0.38	51
ハロゲン化合物	◎	○	トリクロロエチレン (200)	1.1	1.4	1.0	0.93	0.82	0.59	0.85	0.55	0.42	0.50	0.48	170
	◎	○	テトラクロロエチレン (200)	0.40	0.43	0.34	0.25	0.19	0.17	0.41	0.23	0.16	0.15	0.15	48
	◎	○	ジクロロメタン (150)	2.3	2.3	1.9	1.9	1.7	1.8	1.7	1.6	1.2	1.2	1.3	250
	◎	○	塩化ビニルモノマー (10)	1.1	1.3	1.1	1.2	1.0	0.57	0.77	0.71	0.56	1.2	0.97	540
	◎	○	クロロホルム (18)	0.79	1.7	1.0	0.46	0.48	0.89	0.46	0.33	0.36	0.36	0.41	280
	◎	○	1,2-ジクロロエタン (1.6)	0.93	1.2	0.87	1.4	0.73	0.56	1.1	0.44	0.50	0.55	0.85	750
	○	○	クロロメタン	1.5	1.6	1.5	1.8	1.4	1.9	2.3	1.5	1.4	1.5	1.5	82
	○	○	塩化アリル	0.06	0.11	0.06	0.02	0.02	<0.1	<0.1	<0.1	0.01	0.01	0.02	13
	○		エチルクロライド	0.16	0.13	0.13	0.09	0.07	<0.1	<0.1	0.16	0.11	0.15	0.17	110
	○	○	1,1-ジクロロエチレン	0.05	0.04	0.04	—	0.02	0.13	—	—	0.02	0.02	0.02	14
	○	○	1,1,1-トリクロロエタン	0.17	0.16	0.15	0.09	0.12	0.06	0.06	<0.1	0.06	<0.1	<0.1	6.1
		○	四塩化炭素	1.1	1.2	1.2	1.8	1.2	0.64	1.1	0.59	0.52	0.63	0.70	150
	○	○	1,2-ジクロロプロパン	0.04	0.04	0.03	0.03	0.02	<0.1	<0.1	<0.1	0.05	0.07	0.07	6.5
	○		モノクロロベンゼン	0.07	0.08	0.05	0.13	0.03	<0.1	<0.1	<0.1	0.03	0.04	0.04	5.9
	○	○	1,1,2,2-テトラクロロエタン	0.05	0.05	0.04	0.05	0.03	<0.1	<0.1	<0.1	0.04	0.05	0.05	3.1
	○	○	1,4-ジクロロベンゼン	0.65	0.52	0.36	0.36	0.24	0.42	0.43	0.23	0.25	0.25	0.20	14
フロン類			CFC-114	0.17	0.19	0.19	0.26	0.13	0.21	0.22	0.20	0.13	0.15	0.15	27
		○	CFC-11	1.7	2.2	2.1	2.8	1.8	1.6	2.3	1.7	1.5	1.5	1.5	26
		○	CFC-113	0.75	0.81	0.80	0.88	0.72	0.68	0.77	0.68	0.62	0.63	0.64	60

□: 環境基準値もしくは環境指針値超過

注1) 2005年度の測定期間: 2005/8/1～2006/3/31 2010年度の測定期間: 2010/4/1～2011/1/31
2011年度の測定期間: 2011/9/2～2012/3/30 2012年度の測定期間: 2012/4/2～2012/12/25
2013年度の測定期間: 2013/9/1～2014/3/31

注2) 区分の有害: ○; 有害大気汚染物質リスト(248物質)に含まれる物質, ◎; リスト中の優先取組物質,
重点: ○; 千葉県重点管理物質該当物質

注3) 最高値は、現時点までに観測された1時間値の最高濃度

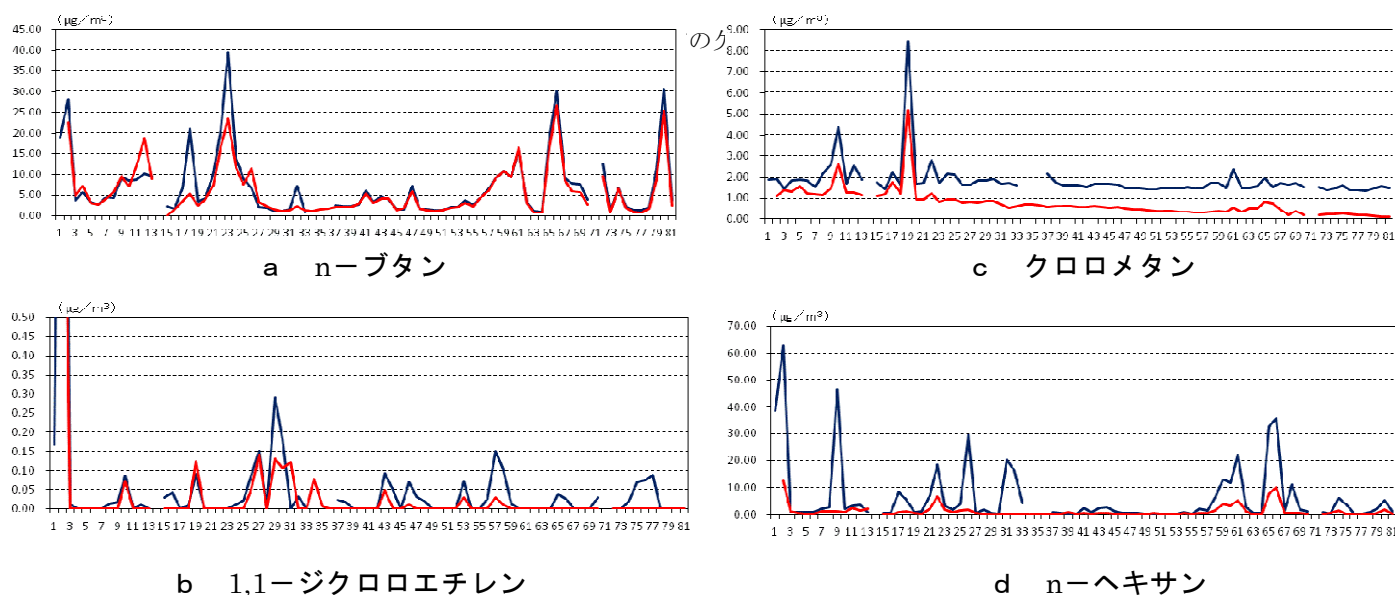


図2 並行測定における濃度推移の典型例等（青線：旧装置，赤線：新装置）

試料採取時刻に約30分のずれがあった。

イ 測定方法等

旧装置及び新装置とも連続測定モードで並行測定を実施した。なお、並行測定期間中に旧装置は2回、新装置は3回の標準ガス測定を実施し、標準物質と内標の感度比の変化を基に表1に示した測定対象物質の濃度を求めた。

ただし、旧装置のクロマトグラムについては全物質のピークをチェックし、通常の大気中濃度では装置のピーク検出機能で検出できないピークを目視で検出したが、新装置ではピークの自動検出・定量機能のみで検出、定量を行っている。

ウ 並行測定によるVOC濃度測定結果

並行測定によるVOC濃度測定結果として旧装置(青線)及び新装置(赤線)による測定対象VOC濃度の推移の代表例として4例を図2に示す。

図2aはn-ブタンの例であるが、多くの物質で同様の結果が得られた。すなわち、試料採取時刻にずれのあった前半はやや濃度の推移に違いが認められるが、後半はほぼ一致した濃度の推移を示しているもので、58物質中37物質でこうした結果が得られた。

図2bは1,1-ジクロロエチレンの例であるが、この例では高濃度時には概ね一致した濃度が得られているが、ピーク面積の小さい低濃度時に新装置では殆ど検出されていない。これは、新装置

のピーク検出、定量を自動でのみで行っているため、目視での検出作業を行えば、旧装置とほぼ同様の結果が得られると考えられる。こうした例は、58物質中13物質が該当していた。

図2cはクロロメタンの例であるが、この例では濃度の変化傾向は一致するものの、旧装置に比べて新装置の濃度が低く測定されており、クロロメタンのほかCFC-12, CFC-114, CFC-11, ジクロロメタン, CFC-113, クロロホルムなどフロン類や低分子量のハロゲン化合物の計7物質が該当していた。これは、これらの物質の新装置による3回目の標準ガス測定で標準物質と内標の感度比が他の物質に比べてかなり大きくなったためと判断された。この原因としては、これらの物質に対する新装置の感度変化特性の影響が考えられるため、今後、新装置の感度変化と測定値の状況に注視する必要がある。

図2dはn-ヘキサンの例であるが、図2aと比べると濃度の推移はほぼ同様であるが、新装置では図2cと同様に明らかに低い傾向を示している。n-ヘキサンの前後に溶出する3-メチルペンタンやクロロホルムについても、図2aと比べると新装置で濃度が低い傾向が認められ、原因は特定できないがリテンションタイム、測定マス、標準物質測定等の影響と思われる。今後、測定値の状況に注視する予定である。